

ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$\text{SmBaMe}_{2-x}\text{Me}'_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}, \text{Me}' = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$)

Терехина К.Ю., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Важное место в поиске и создании новых материалов, перспективных для использования в качестве электродов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, сенсоров занимает группа многокомпонентных твердых растворов на основе слоистых перовскитоподобных фаз $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ (где А - лантаноид, частично замещенный на щелочноземельный металл А', а В – атомы 3d-металла (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)), обладающих высокой электронно-ионной проводимостью и подвижностью кислородной решетки. Физико-химические свойства оксидов, образующихся в подобных системах, непосредственно зависят от их кристаллической структуры. В связи с этим информация о методах получения, физико-химических свойствах и стабильности оксидов $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ при варьировании химического состава и внешних термодинамических условий на сегодняшний день является актуальной.

Поэтому целью настоящей работы явилось получение и исследование кристаллической структуры сложеннооксидных фаз, образующихся в системах $\text{SmBaMe}_{2-x}\text{Me}'_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}, \text{Me}' = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$).

Образцы общего состава $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{SmBaCu}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) были получены раствором методом синтеза с использованием глицерина в качестве органического прекурсора. Заключительный обжиг проведен при 1000-1100°C на воздухе в течение 120 часов с последующим охлаждением образцов до комнатной температуры со скоростью 100 °С/час.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По данным РФА установлено, что при введении марганца в позицию кобальта образуется единственный сложный оксид состава $\text{SmBaCo}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$. Рентгеновские данные для $\text{SmBaCo}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_5$ были описаны в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. P4/mmm) с параметрами $a = 3.893 \text{ \AA}$, $c = 7.588 \text{ \AA}$. Образцы с большим содержанием марганца,

помимо основной фазы, содержали рефлексы, относящиеся к кобальтиту самария SmCoO_3 и твердому раствору на основе манганита бария $\text{BaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$.

Соединения номинального состава $\text{Sm}_3\text{Ba}_3(\text{Cu},\text{Co})_6\text{O}_{14-2\delta}$ ($\text{SmBaCu}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$) являются твердыми растворами типа $\text{SmBa}_{2-z}\text{Sm}_z(\text{Cu},\text{Co})_3\text{O}_{7-\delta}$. По данным РФА установлено, что при замещении меди на кобальт область гомогенности твердых растворов лежит в интервале составов $0 \leq x \leq 0.5$. Кристаллическая структура данных соединений была описана в рамках тетрагональной ячейки с утроенным параметром c ($a_p \times a_p \times 3a_p$) пространственной группы $P4/mmm$. Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры элементарной ячейки.

Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»

ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ И СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ АМИНОКИСЛОТ И ИХ АЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ

Тюнина В.В.⁽¹⁾, Краснов А.В.⁽¹⁾, Гиричев Г.В.⁽¹⁾, Тюнина Е.Ю.⁽²⁾

⁽¹⁾Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Фр. Энгельса, д. 7

⁽²⁾Институт химии растворов РАН

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Развитие представлений о пространственной организации и механизмах функционирования сложных макромолекул невозможно без экспериментальных данных о физико-химических свойствах мономерных структурных единиц, оценке термодинамических параметров связывания между ними и влияния модификации структуры на характер взаимодействия биомолекул. Важное значение имеют данные по энтальпиям парообразования (испарения или сублимации), которые практически отсутствуют для низколетучих биосоединений. Кроме того, термодинамические характеристики парообразования позволяют дать оценку энергиям связей, ответственным за реакционную способность соединений, и в комплексе с другими методами исследования позволяют выявить и охарактеризовать различные виды внутри- и межмолекулярных взаимодействий.